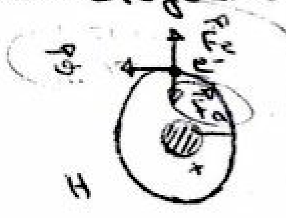
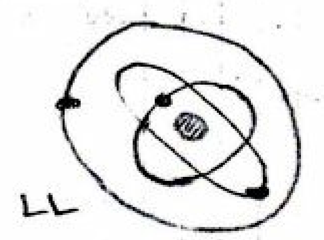
Chapitre II

Modèles quantiques de l'atome

1°/ Le modèle de Rutherford :

• Les travaux de Rutherford ont permis de construire le modèle de l'atome : un noyau central unique, chargé positivement et entouré d'e⁻ chargés négativement gravitant sur des trajectoires circulaires.





• Pour l'atome d'H l'e⁻ est soumis à un système de forces comprenant la force centrifuge et la force d'attraction électrostatique du noyau agissant sur l'e⁻.

• Soit la masse m de l'e⁻, v sa vitesse, e⁻ sa charge, e⁺ la charge du noyau (protons), r le rayon de l'orbite (égal à la distance e⁻ - noyau).

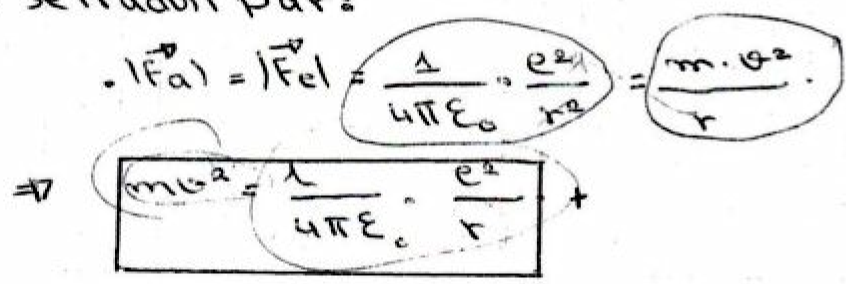
• La force d'attraction est donnée par la relation de Coulomb, elle a pour module :

$$|\vec{F_a}| = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$$ +

• La force centrifuge a pour module :

$$|\vec{F_c}| = \frac{m \cdot v^2}{r} = m\gamma$$ + (mvt circulaire)

• Les 2 forces sont radiales et de directions opposées donc l'équilibre se traduit par :



$$|\vec{F_a}| = |\vec{F_c}| = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = \frac{m \cdot v^2}{r}$$

$$\Rightarrow \quad m v^2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$ +



- On a $E_c = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow E_c = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$.
- D'autre part l'énergie totale $E_T = E_c + E_p$.

E_p : énergie potentielle et E_c : énergie cinétique.

$E = q \cdot v$; $v = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{e}{r}$

$= -e$; $-1,6 \ldots$ d'où

$$E_T = E_c + E_c = \frac{-e^2}{8\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$ +

- D'aprés le modèle on aboutit au résulta suivant :
  - + l'énergie E est fct de r, donc elle antive.
  - + D'aprés la théorie de l'e-magnétisme, lorsqu'une particule chargée est soumis à une accélération elle doit rayonner.
  - + si le particule rayonne, son énergie doit diminuer et r diminue d'aprés l'expression de E, par la suite l'e- devrait tomber sur le noyau.
  - + Ces résultats sort en contradiction avec l'expression.
  - + l'atome d'H dans un état fondamental ne rayonne pas.
  - + le spectre d'émission de l'H est un spectre discontinu ou spectre de raies (formé de 4 raies).

violet	Indigo	bleu	rouge	
410	434	486	656	λ( )

Intensité du rayonnement — frequence — spectre continue

Intensité du rayonnement — frequence — spectre discontinue

- Ce spectre peut s'interpréter à l'aide de la relation.

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$ +



σ = nombre d'onde.

m et n sont des nombres entiers avec $m > n \geq 1$.

R_H = constante de Rydberg pour l'H = 109677,6 cm^{-1}.

Conclusion :

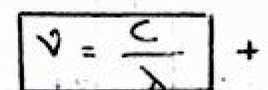
• Vu les contradiction impliquées dans le modèle de Rutherford, BOHR, avait proposé une autre théorie.

2°/ Le modèle de Bohr :

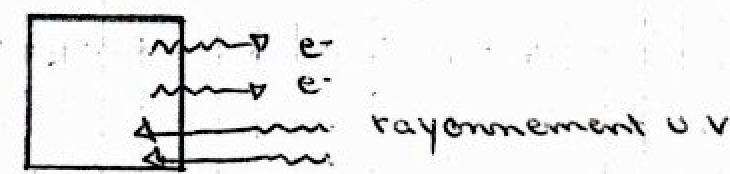
a) théorie de quantas :

• La nature ondulatoire de la lumière permet d'expliquer plusieurs phénomènes optiques tel que la reflexion la réflation, les interférences ect... une radiation lumineuse est caracterisée par une longeur d'onde λ est une frequence ν :

c : vitesse de la lumière



$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$ +



. lamme méterique.

• les e^- émis sont appelés des photoélectrons, pour interpretes ce phénomène, PLANCK puis EINSTEIN ont attribue à la lumière une nature discontinue corpusculaire, un rayonnement apparaît sous forme de grain de lumière qui sont les photons. Ces grains correspend à des "paquets d'énergie" appelés quanta.

• l'énergie d'un quantum est donnée par :

$$E = h\nu$$ +

ν = fréquence de la radiation.

h = Constante de Planck = $6,626.10^{-34}$ J.s.

Conclusion :

• un corps ne peut donc libéres ou absorber de l'énergie que par multipes entiers de quantum d'énérgie, on dit alors que



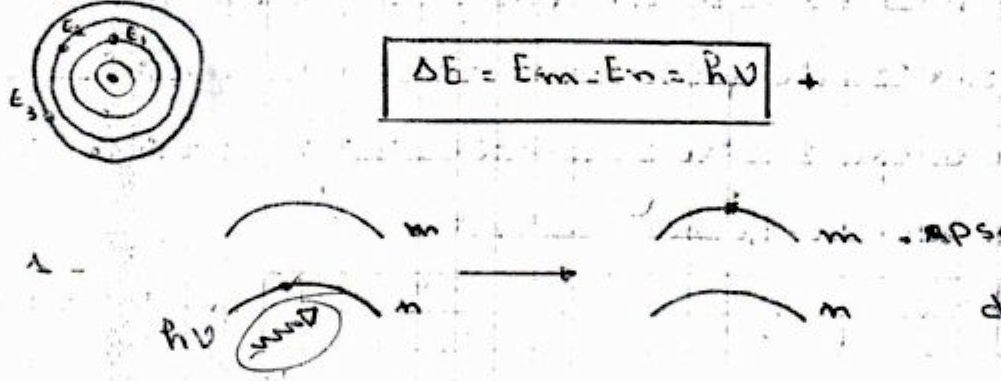
l'énergie est quantifie.

b) Modèle de l'atome de Bohr :

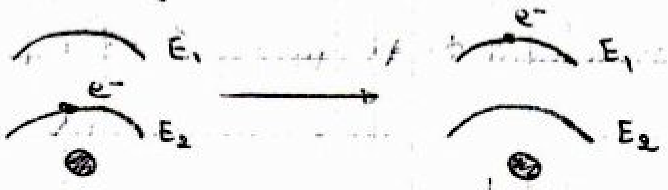
. Bohr utiliser la théorie des quanta pour ameliorer le modèle de "Rutherford" et il émet les hypothèses suivantes :

. un e⁻ ne rayonne pas sur sa trajectoire, il occupe des niveau d'énergie bien determinés (E_1, E_2, E_3 ...) qui correspend à des trajectoires circulaires stables et son énergies est quantifiée.

$$\Delta E = E_m - E_n = h\nu$$



. En abscence d'un excitation externe, l'e⁻ se trouve sur le niveau d'énergie le plus bas c'est a dire l'état fondamentale.



. état fondamentale. . état excité.

Ceci expliquer bien le spectre d'emission de l'H.

* l'e⁻ tourne autour de noyau, il possède donc un mouvement cinétique ce dernier doit être quantifié.

. $\vec{L} = \vec{r} \wedge m\vec{v}$.

. $L = m v r = n \cdot \frac{h}{2\pi}$. $\Rightarrow$ $v = \frac{nh}{2\pi m r}$.

. par ailleurs on a :

$$m v^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$



$$m \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \Rightarrow r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 = cte \cdot n^2, \quad (n \in \mathbb{N}^*)$$

. On voit que r (rayon de la trajectoire de BohR) est quantifié

r_1, r_2, r_3

$$\Rightarrow E = E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{\pi m e^2}{\varepsilon_0 h^2 n^2}.$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{m e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot 1/n^2 .$$

. E_n ne dépend que de n donc elle est quantifié.

<u>Remarques</u> :

. On à considère le noyau fixe autour de quel gravité l'e⁻, n'il faut tenir compte que le noyau est en mouvement Donc il faut prendre origine le centre de gravité du systéme noyau e⁻, on introduit alors la masse réduite du systéme.

$$\boxed{1/\mu = \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \Rightarrow \mu = \frac{mM}{\pi \mu e^2} \cdot n^2} \quad (m \ll M ; \mu \approx m)$$

$$\Rightarrow \boxed{E_n = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot 1/n^2} \quad \text{et} \quad \boxed{r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2} \cdot n^2}$$

c) <u>Spectre d'émission de l'hydrogéne</u> :

. si l'e⁻ passe d'un état d'énergie E_m à un état inférieure E_n; il y'a émission de rayonnement de fréquence σ telle que :

n, m — $h\nu$ émission. $\quad \Delta E = E_m - E_n = h\nu.$

$$\sigma = 1/\lambda = \frac{\nu}{c} = \frac{E_m - E_n}{hc}.$$

. ce qui donne : $\sigma = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 hc}\left(1/n^2 - 1/m^2\right).$

. Cette relation est identique à la relation déja vue :

$$\boxed{\sigma = R_H\left(1/m^2 - 1/n^2\right)} \quad \text{Relation de RITZ.}$$

. D'ou la constante de Rydberg : $\boxed{R_H = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}}$ +

<u>A.N</u> :

. $R_H = 109677{,}6\ cm^{-1}$; cette valeur est en bonne acord avec l'expression l'hydrogéne dans son état fondamentale occupe



le niveau de plus bas énergie c'est à dire $n=1$.

$$E_1 = \frac{-Ne^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \Rightarrow E_1 = -21{,}8 \cdot 10^{-19} J.$$

$$1ev = 1{,}6 \cdot 10^{-19} J \Rightarrow \boxed{E_1 = -13{,}6\ ev}$$

- les états excidés correspendent à des énergies superieures.

$E_m = E_1 \cdot 1/n^2 = -13{,}6 \cdot 1/n^2$.
- $n=2 \Rightarrow E_2 = -3{,}42\ ev$.
- $n=3 \Rightarrow E_3 = -1{,}51\ ev$.
- $n=4 \Rightarrow E_4 = -0{,}85\ ev$.

- Selon la théorie de BohR on aura les differents tixasitions éléctroniques et chacune correspondera à l'émission d'une raie du spectre.

- Serie de lyman : $n=1$ et $n \geq 2$.
- " " Balmer : $n=2$ et $n \geq 3$.
- " " paschen : $n=3$ et $n \geq 4$.
- " " Bracket : $n=4$ et $n \geq 5$.
- " " Pfund : $n=5$ et $n \geq 6$.
- pour : $n = \infty$; $E_\infty \rightarrow 0$.

- On définit l'énergie d'ionisation de l'hydrogéne à l'état fondamental et le rayon de l'atome de BohR.

$$H \rightarrow H^+ + 1e^-$$

$E_i = E_\infty - E_1 = 0 + 13{,}6 = 13{,}6\ ev$.

Pour $n=1 \Rightarrow r_1 = \alpha = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi N e^2} = 0{,}529\ \mathring{A}$. $\boxed{1\ \mathring{A} = 10^{-10}\ m}$

$\boxed{\alpha \simeq 0{,}53\ \mathring{A}}$

d) l'hydrogénoides :

- Ce sont des élémentes mono atomiques qui possédent un seul e^-. ${}^{A}_{Z}X^{(Z-1)+}$

Exemples : $_2He^+$; $_3Li^{2+}$; $_4Be^{3+}$.

- Le modèle de Bohr s'appliquer aussi aux hydrogénoïdes. Il suffit de prendre la charge du noyau égal à Z_e. Les formules précédentes deviennent alors :

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi \mu Z_e^2} = 0{,}53 \cdot \frac{n^2}{Z} (\text{Å})$$ +

- $$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -13{,}6 \, \frac{Z^2}{n^2} \, (eV).$$

$$\sigma = 1/\lambda = Z^2 R_H \left(1/n^2 - 1/m^2\right)$$ + . Relation de RHZ.

Conclusion :

- Le modèle de BohR a permit une très bonne interprétation du spectre d'émission d'H ; mais ce modèle était incapable d'expliquer le spectre des atomes à plusieur e^-. Nous pouvons dire que ce modèle ne convient que pour les systèmes à $1e^-$; D'où la nécessité d'un nouveau modèle.

3°/ Le modèle ondulatoire de l'atome :

a) Comportement ondulatoire de la matière :

- On a vu que la lumière avait un double comportement ondulatoire caractérisé par une longueur d'onde λ et corpusculaire caractérisé par l'existence de particules (photons) transportant des parties d'énergie $h\nu$.
- De la m̂ manière Luis de Broglie a émis l'hypothèse que la matière n'avait pas seulement un comportement corpusculaire mais qu'elles pouvait aussi être décrite par un comportement ondulatoire.
- A toute particule de masse m et de vitesse v est associé a une onde de longueur d'onde λ telle que : $$\lambda = \frac{h}{mv}$$ +



• Ainsi Luis de Broglis postule que le concept de la dualité onde corpusculaire est une propriété générale aussi bien pour la matière que le rayonnement :

Onde		matière
ν	⟷	$E = h\nu$
λ	⟷	$P = \frac{h}{\lambda}$

• les travaux de Luis de Broglie ont été complétés par Schrodinger et Heisemberg, ce qui a donné naissance à la mécanique ondulatoire ou mécanique quantique.

b) Principe d'incertitude d'Heisemberg :

"Il est impossible de connaître exactement à la fois la position et la quantité de mouvement d'un particule en mouvement"

le principe se traduit mathématiquement par l'expression :

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \frac{h}{2\pi}}$$

. h : Cte de planck ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$) / ΔP : incertitude sur la quantique de mvt.

Δx : incertitude sur la position. / P_x : $m \cdot v_x \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta v_x \geq h/2\pi m$.

• On remarque que pour les particules lourdes, on retrouve les résultats de la mécanique classique, c'est à dire la position et la quantité de mvt sont determinées avec précision en effet :

$$m \nearrow \Rightarrow \frac{h}{2\pi} \searrow_0 \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta v_x \simeq 0 .$$

Conclusion :

le principe d'incertitude impliquer qu'on a pas le droit d'appliquer la mécanique à la l'infiniment petit pour cela l'e- en mécanique ondulatoire sera décrit par une fonction d'onde $\psi(x, y; z; t)$ appelée fonction d'onde, C'est une fonction mathématique qui peut être positive ou négative, réelle ou complexe .

C). La fonction d'onde :

• Les opérateurs :

∘ Un operateur est le symbole d'une operateur mathématique qui transforme une fonction f en une autre f'. $op \cdot f = f'$

exemples :

∘ Soit $f(x) = x + a$ n'appliquer à f les opperateur suivantes :

operateurs	op . f	f'
a	$a \cdot f$	$ax + a^2$
$(\ )^2$	$(f)^2$	$x^2 + 2ax + a^2$
$\int (\ ) dx$	$\int f(x) dx$	$\frac{x^2}{2} + ax + C$
$\frac{\partial}{\partial x}$	$\frac{\partial f(x)}{\partial x}$	a

• propriété des opérateurs :

• linéarite : Soit l'operateur $\tilde{A}$.

$$\tilde{A}(\alpha f + \beta g) = \alpha(\tilde{A} f) + \beta(\tilde{A} g).$$

• Commutativiter :

$$\tilde{A}(\tilde{B} f) = \tilde{B}(\tilde{A} f).$$

$\Rightarrow$ $\tilde{A}\tilde{B} = \tilde{B}\tilde{A}$ ou $\tilde{B}\tilde{A} - \tilde{A}\tilde{B} = 0$ ou $|\tilde{A}, \tilde{B}| = 0$.

∘ Si les operateurs ne commutait pas $|\tilde{A} . \tilde{B}| \neq 0$

+fonction proprer valurs propres.

$$\text{si } \tilde{A} F = a . f \Rightarrow a = cte.$$

∘ On a : ∘ f : fonction propre de l'operateur $\tilde{A}$.

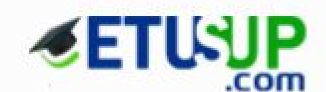
∘ a : valeur propre de l'operateur $\hat{A}$.

La fonction et d'onde de ψ :

∘ A un particule en mouvement on associe un onde dont l'amplitude dépend de (x, y, z, t).

• on définit $\psi(x; y; z; t) = \psi(x, y, z) e^{i w t}$ comme fonction





d'onde qui décrit un électrons.

- ψ n'a pas de sens physique, mais contient toutes les informations de la particule ψ appelé aussi fct d'onde peut être réelle ou complex $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ est appelé densité de probabilité de presence de l'e- en un point donnée (on peut dire qu'il s'agit d'un densité électroniques)
- $dP = \psi \psi^* dv$ $\psi \psi^* = |\psi|^2$.
- si ψ est réelle $dP = \psi^2 dv$ $\Rightarrow$ $dv = dx . dy . dz$.
- ψ^2 doit être nomé si on cherche l'e- dans tous l'espace on n'est sur de le trouver $\begin{cases} \int |\psi|^2 dv = 1 \\ \text{espace.} \end{cases}$
- ψ doit être unique la probabilité de trouver une e- en un point M ne peut avoir que une seul valeur En plus ψ est continue et finie par rapport à $x ; y ; z$.
- au dela du rayon atomique dp décrit toujours en tend rapidement verso.

__Conclusion :__

On ne parle plus d'un trajectoir (orbite) pour l'e-, mais de Probabilité de Présence en un point de l'espace.

d) __Equations de ~~Schrodinger~~ :__

les f et d'onde sont calculée à partir d'un équation differentielle appelée équation schrodinger, cet équation représente la relation fondamentale de la mécanique, elle s'écrit :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$\hat{H}$: operateur hamiltonien de systeme.

pour ψ : f et d'onde, f. et propre de $\hat{H}$.

E : energie totale de l'e- valeur propre de $\hat{H}$ Resoudre l'équation de

Schrödinger consiste à determine les E et φ.

Expression de $\hat{H}$:

- A chaque grandeurs classique A on attribue un operateur $\hat{A}$. Les grandeurs de la mécanique classique qui ne font pas intérvenir de derivés reste inchangés comme opérateur quantiques. Ils agissent sur la fct par une simple multiplication grandeur physique

Mécanique classique operateur associé.

x	$\hat{x} = x$	position
t	$\hat{t} = t$	temps
$p_x = mV_x$	$\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x}$	quantite de Mvt
$E_{C} = \frac{1}{2} m V_x^2$	$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2}$	Energie cinitique

grandeur physique.	Mécanique classique.	operateur associe.
énergie potentiel.	ex : $V = K \frac{x^2}{2}$	$\hat{V} = K \frac{x^2}{2}$

- Dans ce cas où le système évolue avec le temps, l'opérateur correspondant à l'énergie totale ET et $\hat{H}$ tel que $\hat{H} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$.

- D'ou : $\hat{H}\varphi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi}{\partial t}$. On a $E_T = E_C + V \Rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$.

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

Δ : operateur laplacien. $(\hat{T} + \hat{V})\varphi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi}{\partial t}$.

- Cet équation admet les solution particuliére où les variables d'espace (x, y, z) et de temps sont séparos $\varphi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) e^{i\omega t}$

$\omega = 2\pi V$ (pulsation)

- c.à.d que φ correspond à des état stationnaires ou l'énergie ne depend pas du temps c'est le cas des atomes et des molecules.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) e^{i\omega t} + V \varphi e^{i\omega t} = \frac{\hbar}{i} \varphi \frac{\partial e^{i\omega t}}{\partial t}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi e^{i\omega t} + V \varphi e^{i\omega t} - V\varphi e^{i\omega t} = \frac{\hbar}{i} i\omega \varphi e^{i\omega t}$$



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V\psi = \hbar\omega\psi.$$

. on a : $\omega = 2\pi\nu$ et $E = h\nu \Rightarrow \omega = \frac{2\pi E}{h} \Rightarrow E = \hbar\omega$.

. d'où : $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V\psi = E\psi \Rightarrow \hat{H}\psi \; E\psi$; $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta . V$.

La résolution de cette équation conduit carrectement aux niveau d'énergie établie par BOHR :

L'eq de Schrödinger ne peut être résolue que pour les systèmes à un seul e^- hydrogène et ions hydrogenoïdes (He, Li^{3+}, ...)

Lorsqu'il ya plusieurs e^- il faut tenir, en plus de l'interaction noyau e^- de l'interaction e^-, e^-

e) Application à l'atome d'hydrogène :

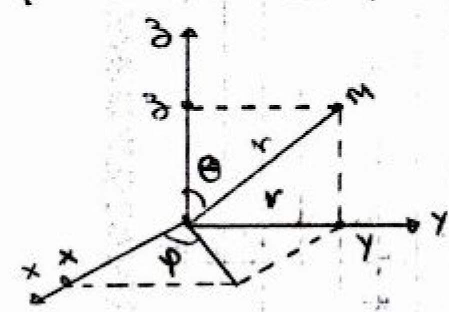
. on rappelle que nous traitons l'atome d'hydrogène constituée d'un e^- qui gravite autour d'un noyau lourd supposé fixe les densités du probabilite $|\psi|^2$ pour l'atome d'hydrogène ne dépend pas du temps on va donc chercher les fonctions d'onde en fonction des coordonnées d'espaces (x, y, z).

. $\hat{H}\psi = E\psi$. $\rightarrow$. $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$.

. $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}.\Delta$, et . $\hat{V} = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}.1/_r$.

. $\hat{H}\psi = E\psi$. $\Longrightarrow$ $\boxed{\left(\frac{-\hbar^2}{2m}.\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}.1/_r\right)\psi = E\psi}$

. le potentiel ne dépend que de r il est préférable de représenter ψ en coordonnée spherique.



$$\begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} r \\ \theta \\ \varphi \end{cases}$$

. $0 \leqslant r \leqslant \infty$.

. $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$.

. $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$.

. $x = r\sin\theta\cos\theta$.

. $y = r\sin\theta\sin\varphi$.

. $z = r\cos\theta$.

. $dv = dx.dy.dz = r^2\sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$.



• En coordonnées sphériques le laplacien s'écrit :

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

• dans ces conditions l'expression de la f^{ct} d'onde $\psi(r.\theta.\varphi)$ peut être misse sous la forme : • $\psi(r, \ .\varphi) = R(r) \times \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$.

• $R(r)$ est une f^{ct} radicale qui nous donne l'energie de la f^{ct} (…) • $\Phi(\varphi)$ est une f^{ct} angulaire qui nous donne la forme de la f^{ct} la résolution de l'eq de Schrodinger (ne fait pas l'objet de notre programme) Notons cependant que la résolution des f^{cts} $R(r)$, $\Theta(\theta)$, $\Phi(\varphi)$ necessite d'introduire des n^{bres} entiers :

+ $R(r)$ necessite l'introduction de n et ℓ (les 2 premiers n^{bre} quantiques)

+ $\Theta(\theta)$ necessite l'introduction de ℓ et m.

+ $\Phi(\varphi)$ " " de m.

• Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\boxed{\psi_{n,\ell,m}(r,\theta.\varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot \Theta_{\ell.m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)}$$

les entiers n, ℓ et m sont appelés nombres quantiques

4°/ Les nombres quantiques :

• Le nombre quantique principal n :

• n est un entier positif ($n \geq 1$) Il définit l'énérgie de l'atome.

$$\boxed{E_n = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\cdot\frac{1}{n^2}}$$

• n donnée une idée sur le volume de l'espace dans lequel l'e- se ment ce volume est d'autant plus grand que n est grand Il définit donc la couche ou l'e- se déplace,



09 - 10 - 2008

* Le nombre quantique secondaire ou azimutal . l :

. $0 \leq l \leq n-1$.   . si $n=2 \Rightarrow l=0,1$.

. si $n=4 \Rightarrow l=0,1,2,3$.

. A un couche n correspond n sous couche .

. l est lié à la quantification du moment cinétique par :

$\vec{L} = \vec{r} \wedge m\vec{v} \Rightarrow |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\ .\ \hbar$

. l détermine la forme du domaine où l'e- bouge le nom de la sous couche est lié à la valeur de l.

l	0	1	2	3	4
Sous couche	s	p	d	f	g

* Le nombre quantique magnétique m :

. Il est lié à la quantification de la projection suivant un axe de référence oz du moment cinétique orbital $\vec{L}$. m est en entier prenant $(2l+1)$ valeurs d'où : $-l \leq m \leq l$.

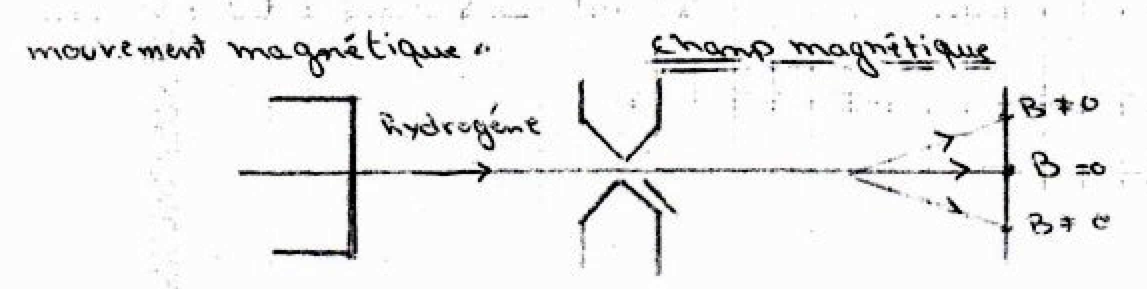
. si $l=2 \Rightarrow m=-2,-1,0,1,2$.

* Le nombre quantique de spin s :

. l'étude du spectre d'emission des atomes, montre que les raies sont constituées par un ensemble de deux ou plusieurs raies très rapprochées les uns des autres.

. En réalité chacun des niveau d'énergie précedent est dédoublé ce dédoublement à été attribuée au sens de rotation de l'e- autour de lui même.

. stern et Guerlach ont mis en evidence l'existence d'un mouvement magnétique .





• Pour $B \neq 0$, on a division du faisceau en deux, Goudsmit et Uhlenbeck ont suggéré l'existence d'un moment magnétique de l'e^- appelé moment magnétique de spin s.

• avec : $s = \pm 1/2$. (e-) e^- $s = -1/2$ e^- $s = 1/2$

Conclusion :

• l'état de l'e^- c.à.d son niveau énergétique est caractérisé par quatre nombres quantiques n, l, m et s.

g) - Les orbitales atomiques O.A :

• La fct $\psi_{n,l,m}$ solution de l'équation de Schrödinger permet de calculer la probabilité de présence de l'e^- ψ est appelé aussi orbitale atomique.

• l'orbitale atomique définit un état pour un e^- elle est obtenue mathématiquement sous forme d'une fct d'onde.

• Expressions mathématiques des O.A $\psi_{n,l,m}$ pour l'H et les hydrogénoïdes :

n	couche	l	sous-couche	m	O.A $\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
1	K	0	s	0	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	L	0	s	0	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/2a_0} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)$
		1	p	-1	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \sin\theta\cos\varphi$
				0	$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \sin\theta\sin\varphi$
				-1	$\psi_{2p_z} =$ " " " " $\cos\theta$

. Z : numéro atomique. ; a_0 = le rayon de l'atome de Bohr $= 0,53$ Å.

• Représentation spatiale des O.A :

- orbitales s :

• si $l = 0$ on a $m = 0$, désignée par ns, les fcts $\psi_{n,0,0}$ ne



dépendent que de la variable r. Pour une valeur constante de r, la fct $\psi_{n,00}$ à la même valeur quelque soient les valeurs de θ et φ. Le volume représentatif des O.A ns est une sphère.

ns

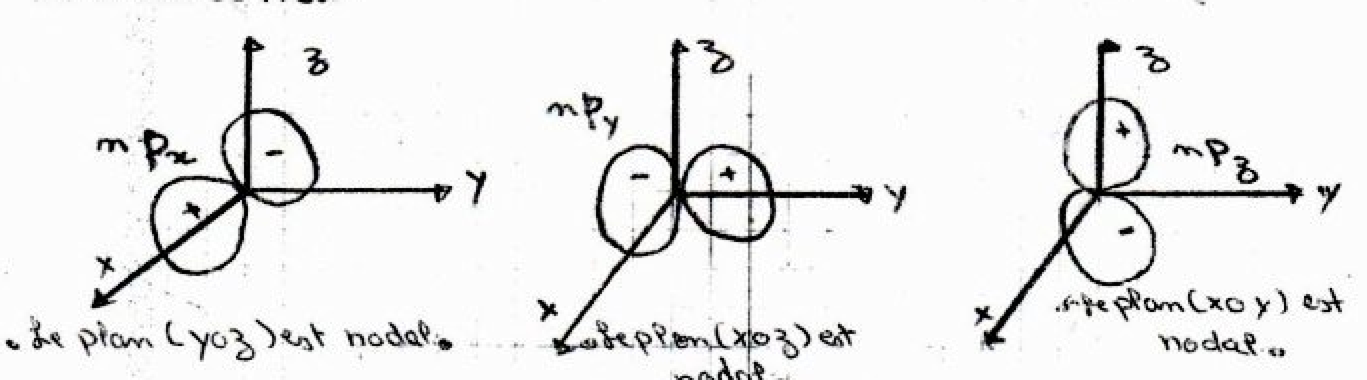
(+) represente le figure de la fct d'onde

si toutes les fcts n.s peuvent être représenter par une sphère, leur variation en fct de r dépend de la valeur de n.

- orbitales p :

- les fcts mathématiques correspondant aux orbitales p sont :
- $np_x = R_{n,1}(r) . \sin\theta . \sin\varphi$.
- $np_y = R_{n,1}(r) \sin\theta . \cos\varphi$.
- $np_z = R_{n,1}(r) \cos\theta$.

- les orbitales p correspondent à $l = 1$ et $m = -1, 0, 1$, ils sont au nombre de trois.



- Le plan (yoz) est nodal. — Le plan (xoz) est nodal. — Le plan (xoy) est nodal.

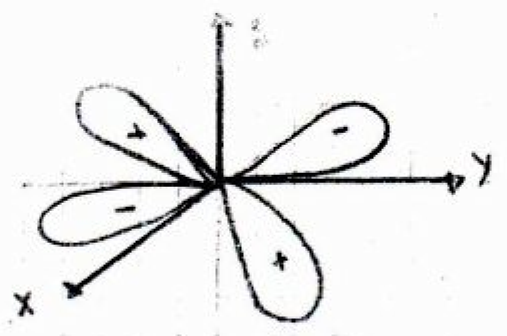
- Le plan nodal est un plan où la fct s'annule.

- orbitale d :

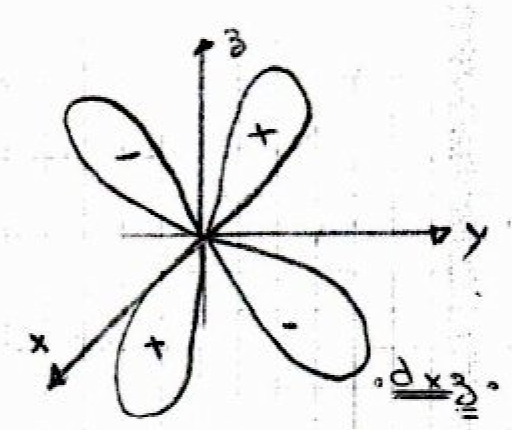
- Elles correspondent à $l = 2$ et $m = (-2, -1, 0, 1, 2)$ et n quelconque, il y a donc 5 orbitales que l'on note nd.

- $nd_{xy} = R_{n,2}(r) . \sin^2\theta . \sin 2\varphi$ (m=2).
- $nd_{yz} = R_{n,2}(r) . \sin\theta \cos\theta . \sin\varphi$ (m=-1).
- $nd_{z^2} = R_{n,2}(r)$ $(3\cos^2\theta - 1)$ (m=0).
- nd_{xz} = .. $\sin\theta . \cos\theta \cos\varphi$ (m=1).
- $nd_{x^2-y^2}$ = .. $\sin^2\theta \cos 2\varphi$ (m=2).



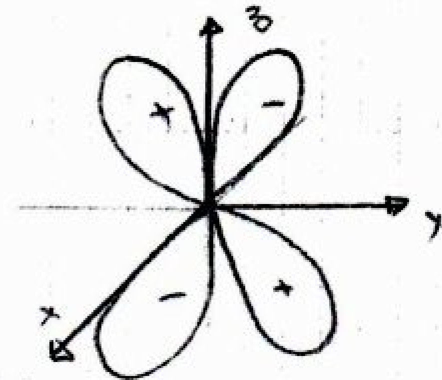


. d_{xy} . Plan de . symétrie (xoy).



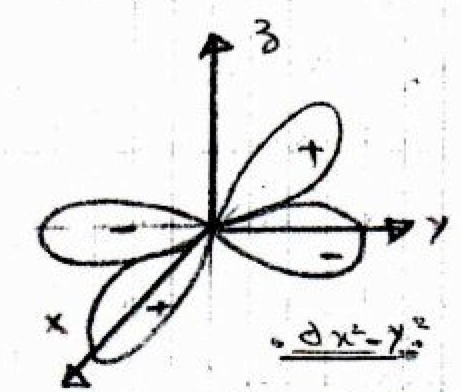
. d_{xz} .

. Plan de symétrie. (xoz)



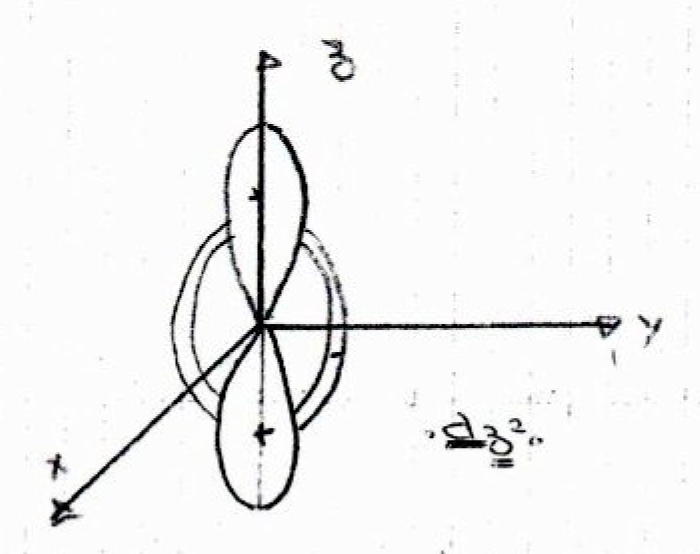
. d_{yz} .

. plan de symétrie. (yoz)



. $d_{x^2-y^2}$.

. Plan de symétrie. (xoy)



. d_{z^2} .

. Plan de symétrie. (oz)

- n → couche ; $n \geq 1$ (K L M N O ...).
- ℓ → sous-titre. $\ell \leq n-1$.
  - 0 → s.
  - 1 → p.
  - 2 → d.
  - 3 → f.

• m ⇒ $-l < m \leq l$

{ m prend 1 seul valeur 10 A.
m .. 2 valeur 30 A.
m .. 3 .. 50 A.
m .. 4 .. 70 A.

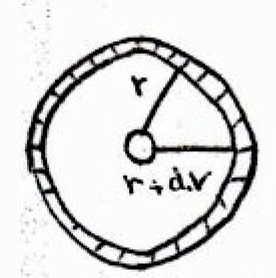
• <u>Probabilité :</u>

- <u>fct de répartition radiale :</u>

• la valeur de ψ^2 indique la probabilité de trouver l'e- à une distance déterminé du noyau dans une direction bien définie puisque : $|\psi^2| = |R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)|^2$

• On fixe θ et φ, la probabilité de présence de l'e- à une distance r du noyau sera donc donnée par la relation $|R(r)|^2$, la s'appelle probabilité radiale en un point (ou probabilité ponctuelle).

• soit dv un élément de volume compris entre deux sphères de rayon r et r+dr.



• $V = \frac{4}{3}\pi r^3$.

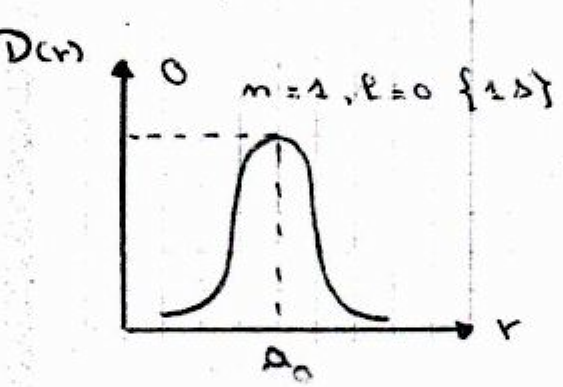
• $dv = 4\pi r^2 dr$.

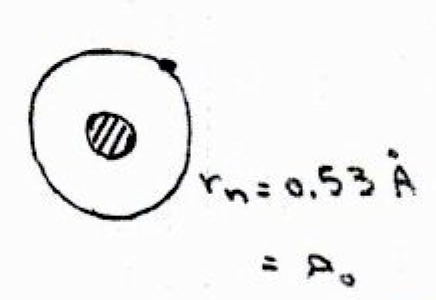
• $dP_{rad} = R^2(r) dv$.

• $dP_{rad} = 4\pi r^2 R^2(r) dr \Rightarrow \frac{dP_{rad}}{dr} = D(r)$.
$= R^2(r) \times 4\pi r^2$.

D(r) : Densité de probabilité radiale.

- Tracés de différentes courbes de probabilités







D(r) $n=2$, $l=0$ {2s}

$6a_0$ r

D(r) $m=3$, $l=0$ {3s}

r

$a_0 = 0{,}53$ Å

$9a_0$

D(r) 2p

$5a_0$ r

D(r) $m=3$, $l=1$

3p

$12a_0$ r

D(r) $m=3$, $l=3$

3d

$10a_0$ r




ETUSUP.com